

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-237069

(43)Date of publication of application : 31.08.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/10

H05B 33/14

H05B 33/22

(21)Application number : 2000-045566

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.2000

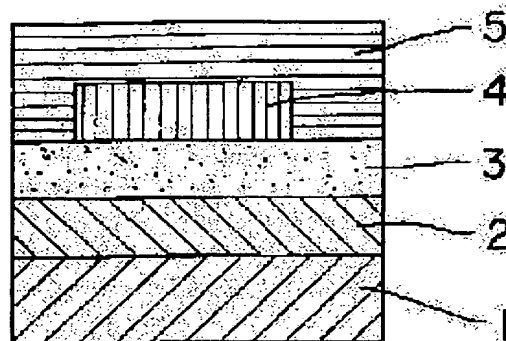
(72)Inventor : AOKI DAIGO  
MIYOSHI KENYA

## (54) EL ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an EL element emitting light with pattern and a simple manufacturing method of the same.

SOLUTION: The manufacturing method of the EL element with an EL layer between electrodes facing each other, includes a process of forming a photocatalytic material containing a layer on one of the above electrodes, a process of forming a pattern by exposing the photocatalytic material containing layer in the shape of the pattern, depending on the difference of liability to moistening, and a process of forming at least one layer out of an electric charge injection layer, an electric charge conducting layer and a luminous layer, on the exposing part of the photocatalytic material containing layer, and a process of forming an another electrode.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.11.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2005-023980

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 13.12.2005

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-237069

(P2001-237069A)

(43)公開日 平成13年8月31日(2001.8.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード*(参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
33/14		33/14	A
33/22		33/22	Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-45566(P2000-45566)

(22)出願日 平成12年2月23日(2000.2.23)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 青 木 大 吾

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 三 好 建 也

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

Fターム(参考) 3K007 AB15 AB18 CA01 CB01 DA01

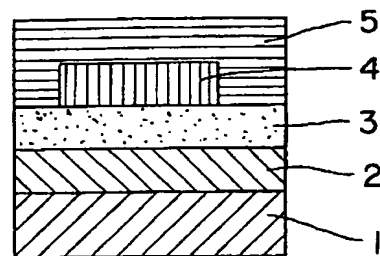
DB03 EA02 EB00 FA01

(54)【発明の名称】 E L素子およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 パターン発光できるE L素子の簡便な製造方法とE L素子の提供。

【解決手段】 対向する電極と、前記対向する電極の間にE L層を有してなる、E L素子の製造方法であって、前記一方の電極上に、光触媒含有層を形成する工程と、前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記光触媒含有層の露光部上に、電荷注入層、電荷輸送層および発光層の少なくとも一層を形成する工程と、他方の電極を形成する工程を含むE L素子の製造方法。



**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】対向する電極と、前記対向する電極の間に E L 層を有してなる、E L 素子の製造方法であって、前記一方の電極上に、光触媒含有層を形成する工程と、前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記光触媒含有層の露光部上に、電荷注入層、電荷輸送層および発光層の少なくとも一層を形成する工程と、他方の電極を形成する工程、とを含む E L 素子の製造方法。

【請求項 2】対向する電極と、前記対向する電極の間に E L 層を有してなる、E L 素子の製造方法であって、前記一方の電極上に、光触媒含有層を形成する工程と、前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記光触媒含有層の露光部上に、絶縁層を形成する工程と、前記絶縁層を設けた光触媒含有層上に E L 層を形成する工程と、他方の電極を形成する工程、とを含む E L 素子の製造方法。

【請求項 3】対向する電極と、前記対向する電極の間に E L 層を有してなる、E L 素子の製造方法であって、前記一方の電極上に、光触媒含有層を形成する工程と、前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記光触媒含有層の露光部上に、UV 硬化樹脂からなる絶縁層を形成する工程と、前記絶縁層を設けた光触媒含有層を全面露光した後に、電荷注入層、電荷輸送層および発光層の少なくとも一層を形成する工程と、他方の電極を形成する工程、とを含む E L 素子の製造方法。

【請求項 4】対向する電極と、前記対向する電極の間に E L 層を有してなる、E L 素子であって、前記二つの電極間に光触媒含有層を少なくとも一層有し、かつ、いずれの電極のパターン形状とも異なるパターンの発光表示を行い得ることを特徴とする、E L 素子。

【請求項 5】前記光触媒含有層上に、少なくとも一層のパターン状の電荷注入層、電荷輸送層または発光層を有し、このパターン形状に対応する発光パターンを表示し得る、請求項 4 に記載の E L 素子。

【請求項 6】陽極上に光触媒含有層を有し、前記光触媒含有層上に、パターン状の正孔注入層を有し、前記正孔注入層上に発光層を有する E L 素子であって、前記正孔注入層のパターンに対応する発光パターンを表示し得る、請求項 5 に記載の E L 素子。

【請求項 7】前記光触媒含有層上に、少なくとも一層の絶縁パターンを有し、この絶縁パターンが存在しない

部分に対応する発光パターンを表示し得る、請求項 4 に記載の E L 素子。

【請求項 8】前記絶縁層が UV 硬化樹脂からなる、請求項 7 に記載の E L 素子。

【請求項 9】前記光触媒含有層が、酸化チタンを含有するものである、請求項 4 に記載の E L 素子。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、E L（エレクトロルミネッセンス）素子、特にディスプレイ装置に使用される有機 E L 素子に関する。

**【0002】**

【従来の技術】E L 素子は自発光の面状表示素子としての使用が注目されている。その中でも、有機物質を発光材料として用いた有機薄膜 E L ディスプレイは、印加電圧が 10 V 弱であっても高輝度な発光が実現するなど発光効率が高く、単純な素子構造で発光が可能で、特定のパターンを発光表示させる広告その他低価格の簡易表示用のディスプレイへの応用が期待されている。

【0003】しかしながら、E L 素子を用いたディスプレイを実際に製造するにあたっては、電極や有機 E L 層のパターニングが必要であって、典型的にはフォトリソ工程や複雑なパターン成膜装置によるパターニング工程を要し、工程の複雑化やコストの上昇を招く。また有機 E L 材料をマスク蒸着によりパターニングする方法では、高価格の真空装置が必要となり、歩留まりや、コストが問題となる。一方、インクジェット法による塗布によりパターン形成する方法は、工程は比較的簡便ではあるが、歩留まりや膜厚均一性の点で問題がある。また、広告用 E L 素子等多様な形状や大面積化が要求される場合には、生産性が著しく低下する問題がある。

【0004】このように、E L 素子、特に有機 E L ディスプレイの製造においては、電極、有機 E L 層および絶縁層等のパターニングを行うために、工程数が非常に多くなり、歩留まり、生産性、コストの面で大きな課題を抱えている。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、パターン発光することのできる E L 素子の簡便な製造方法であって、低価格のディスプレイを提供できる製造方法を提供することと、そのような方法により製造しうる E L 素子を提供することである。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】本発明者らは、光触媒含有層にパターン露光することで濡れ性の違いによるパターンを形成し、そのパターンを利用して E L 層を形成することにより前記課題を解決できることを見出し本発明を完成させた。

【0007】したがって、本発明の E L 素子の製造方法は、対向する電極と、前記対向する電極の間に E L 層を

有してなる、EL素子の製造方法であって、前記一方の電極上に、光触媒含有層を形成する工程と、前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記光触媒含有層の露光部上に、電荷注入層、電荷輸送層および発光層の少なくとも一層を形成する工程と、他方の電極を形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0008】また、別の態様の本発明のEL素子の製造方法は、対向する電極と、前記対向する電極の間にEL層を有してなる、EL素子の製造方法であって、前記一方の電極上に、光触媒含有層を形成する工程と、前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記光触媒含有層の露光部上に、絶縁層を形成する工程と、前記絶縁層を設けた光触媒含有層上にEL層を形成する工程と、他方の電極を形成する工程とを含む方法である。

【0009】さらに本発明のEL素子は、対向する電極と、前記対向する電極の間にEL層を有してなる、EL素子であって、前記二つの電極間に光触媒含有層を少なくとも一層有し、かつ、いずれの電極のパターン形状とも異なるパターンの発光表示を行い得ることを特徴とするものである。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。

#### 【0011】EL素子

本発明のEL素子の第1の特徴は、対向する電極のいずれのパターン形状とも異なるパターンの発光表示を行い得るものであることである。したがって、電極のパターニングは必要ではなく、製造が簡便化できる。

【0012】本発明のEL素子の第2の特徴は、対向する電極の間に光触媒含有層を少なくとも一層有することである。この層は製造を簡素化するために設ける層であり、絶縁性の材料からなることもあるが、意外にもEL素子の発光性能を害しない。

#### 【0013】パターン発光手段

本発明のEL素子のパターン発光は、第1に光触媒含有層上にEL層をパターンニングして、パターン化されたEL層を発光させる方式であることができる。このEL層は、その下位概念として、電荷注入層（正孔および電子注入層）、電荷輸送層（正孔および電子輸送層）ならびに発光層を含むものであるが、パターンニングを行うのはこれらの電荷注入層、電荷輸送層または発光層の少なくとも1層であればよい。例えば、陽極上に光触媒含有層を有し、前記光触媒含有層上に、パターン状の正孔注入層を有し、前記正孔注入層上に前記パターンにかかわらず全面に発光層を有するEL素子であることができる。また、一部の発光層をパターンニングするとともに、このパターンニングされた発光層と異なる色の発光層を全面形成することにより、全面発光しながら、その中にパター

ン発光を組み合わせることができる。

【0014】本発明のEL素子のパターン発光は、第2に光触媒含有層上に絶縁層をパターンニングして、絶縁されなかった部分のEL層を発光させる方式であることもできる。

#### 【0015】光触媒含有層

（光触媒含有層）本発明のEL素子に設けられる光触媒含有層は、対向する電極の間に設けられるのであれば、電極に隣接する位置あるいは電極との間になんらかの層が介在して電極に隣接しない位置であってもよい。例えば電荷輸送層と発光層の間などEL層内部であっても設けることができる。典型的には、光触媒含有層は、一方の電極上に後述の通常の塗膜形成方法により設けることができる。

【0016】本発明においては、絶縁性の比較的高い光触媒含有物質であっても光触媒含有層の厚みを適切にすることにより予想外にもEL素子の発光ができる。この場合の好ましい厚みは5～1000nm、好ましくは10～100nmである。本発明において光触媒含有層とは、広く光照射によって濡れ性が今後変化し得る層および既に变化した層を意味する。また、光触媒とは、このような変化を引き起こすものであれば、どのような物質であってもよい。光触媒含有層はパターン状に露光することにより、濡れ性の变化によるパターンを形成することができる。

【0017】（濡れ性変化の原理）本発明においては、光の照射によって近傍の物質（バインダーなど）に化学変化を起こすことが可能な光触媒を用いて、光照射を受けた部分に濡れ性の違いによるパターンを形成する。光触媒による作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって光触媒に生成したキャリアが、バインダーなどの化学構造を直接変化させ、あるいは酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によってバインダーなどの化学構造を変化させることにより、表面の濡れ性が変化すると考えられる。

【0018】（光触媒材料）本発明に用いられる光触媒材料としては、例えば光半導体として知られている酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）・チタン酸ストロンチウム（ $\text{SrTiO}_3$ ）・酸化タングステン（ $\text{WO}_3$ ）、酸化ビスマス（ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ）、酸化鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）のような金属酸化物を挙げることができるが、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタンは、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定であり、毒性もなく、入手も容易である点で有利である。

【0019】光触媒としての酸化チタンにおいては、アナターゼ型とルチル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。具体的には例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業（株）、STS-02、平均結晶子径7nm）、硝酸

解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学、TA-15、平均結晶子径12nm）を挙げることができる。

【0020】光触媒含有層中の光触媒の量は、5重量%～60重量%であることが好ましく、20重量%～40重量%であることがより好ましい。

【0021】（バインダー成分）本発明の光触媒含有層に用いることのできるバインダーは、好ましくは主骨格が前記光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものであり、例えば、（1）ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、あるいは（2）撥水性や撥油性に優れた反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

【0022】前記（1）の場合、一般式 $Y_nSiX_{4-n}$ （ $n=1\sim3$ ）で表される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解化合物が主体であることができる。前記一般式では、Yは例えばアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基またはエポキシ基であることができ、Xは例えばハロゲン、

メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基であることができる。

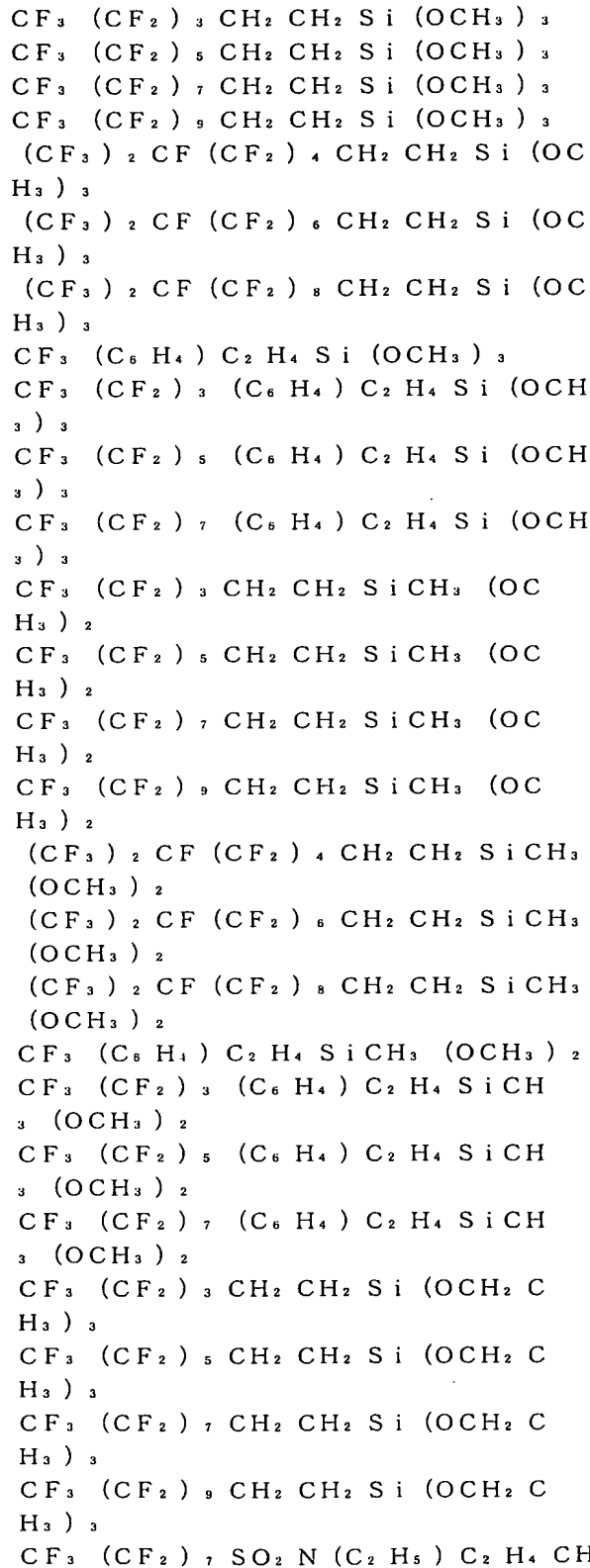
【0023】具体的には、メチルトリクロルシラン、メチルトリブROMシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン；エチルトリクロルシラン、エチルトリブROMシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリt-ブトキシシラン；n-プロピルトリクロルシラン、n-プロピルトリブROMシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリイソプロポキシシラン、n-プロピルトリt-ブトキシシラン；n-ヘキシルトリクロルシラン、n-ヘキシルトリブROMシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリイソプロポキシシラン、n-ヘキシルトリt-ブトキシシラン；n-デシルトリクロルシラン、n-デシルトリブROMシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、n-デシルトリイソプロポキシシラン、n-デシルトリt-ブトキシシラン；n-オクタデシルトリクロルシラン、n-オクタデシルトリブROMシラン、n-オクタデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリエトキシシラン、n-オクタデシルトリイソプロポキシシラン、n-オクタデシルトリt-ブトキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブROMシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリt-ブトキシシラン；テトラクロルシラン、テトラブROMシラン、テトラメトキシシラン、テトラエト

キシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブROMシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブROMシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブROMシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロルヒドロシラン、トリブROMヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリt-ブトキシヒドロシラン；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブROMシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリt-ブトキシシラン；トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブROMシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリt-ブトキシシラン； $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリt-ブトキシシラン； $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メタアクリロキシプロピルトリt-ブトキシシラン； $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリt-ブトキシシラン； $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリt-ブトキシシラン； $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン；および、それらの部分加水分解物；およびそれらの混合物を挙げることができる。

【0024】また、バインダーとして、特に好ましくはフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンを用いることができ、具体的には、下記のフルオロアルキシランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水

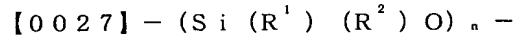
解縮合物が挙げられ、また、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られているものを使用してもよい。

【0025】



上記のようなフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンをバインダーとして用いることにより、光触媒含有層の非光照射部の撥水性および撥油性が大きく向上する。

【0026】前記(2)の反応性シリコーンとしては、下記一般式で表される骨格を持つ化合物を挙げることができる。



ただし、nは2以上の整数、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ はそれぞれ炭素数1~10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基であることができる。好ましくは全体の40モル%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化フェニルであることができる。また、 $\text{R}^1$ および/または $\text{R}^2$ がメチル基であるものが表面エネルギーが最も小さくなるので好ましく、好ましくはメチル基が60モル%以上であり、鎖末端または側鎖には、分子鎖中に少なくとも1個以上の水酸基などの反応性基を有する。

20 【0028】また、前記のオルガノポリシロキサンとともにジメチルポリシロキサンのような架橋反応を起こさない安定なオルガノシリコン化合物をバインダーに混合してもよい。

【0029】(光触媒含有層に用いるその他の成分)本発明に用いられる光触媒含有層には、未露光部の濡れ性を低下させるため界面活性剤を含有させることができる。この界面活性剤は光触媒により分解除去されるものであれば限定されないが、具体的には、好ましくは例えば日本サーファクタント工業製：NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系の界面活性剤、デュボン社製：ZONYL FSN、FSO、旭硝子製：サーフロンS-141、145、大日本インキ製：メガファックF-141、144、ネオス製：フタージェントF-200、F251、ダイキン工業製：ユニダインDS-401、402、スリーエム製：フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコーン系の非イオン界面活性剤を挙げることができる。また、カチオン系、アニオン系、両性界面活性剤を用いることもできる。

40 【0030】また、本発明に好適に用いられる光触媒含有層には、他の成分、例えば、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリロニトリル、エビクロロヒドリン、ポリサルファイド、ポリ

イソプレン等のオリゴマー、ポリマーを含むことができる。

【0031】さらに、本発明に用いられる光触媒含有層には、光触媒の光活性を増感させる成分である増感色素を含んでいてもよい。このような増感色素の添加により、低い露光量で濡れ性を変化させるあるいは異なる波長の露光で濡れ性を変化させることができる。また、光触媒含有層には、EL材料を添加することもでき、例えば、電荷注入材料、電荷輸送材料または発光材料を混合することによりEL素子の発光特性を向上させることができる。

【0032】（光触媒含有層の形成方法）光触媒含有層の形成方法は特に限定されないが、例えば光触媒を含んだ塗布液を、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコートなどの方法により基材に塗布して形成することができる。

【0033】光触媒等を含む塗布液を用いる場合に、塗布液に使用することができる溶剤としては、特に限定されないが、例えばエタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤を挙げることができる。

【0034】（光触媒を作用させる照射光線）光触媒を作用させるための照射光線は、光触媒を励起することができる限定されない。このようなものとしては紫外線、可視光線、赤外線その他、これらの光線よりもさらに短波長または長波長の電磁波、放射線であることができる。

【0035】例えば光触媒として、アナターゼ型チタニアを用いる場合は、励起波長が380nm以下にあるので、光触媒の励起は紫外線により行うことができる。このような紫外線を発するものとしては水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマレーザー、その他の紫外線光源を使用することができる。

#### 【0036】EL層

本発明のEL素子に設けられるEL層は、エレクトロルミネッセンスを起こすものであれば限定されない。また、EL層は対向する電極の間に設けられる。

【0037】本発明のEL層はさらに、その構成要素として、必須の層として発光層、任意の層として、発光層に正孔を輸送する正孔輸送層および電子を輸送する電子輸送層（これらはまとめて、電荷輸送層とよぶことがある）、ならびに、発光層または正孔輸送層に正孔を注入する正孔注入層および発光層または電子輸送層に電子を注入する電子注入層（これらはまとめて、電荷注入層とよぶことがある）を設けることができる。

【0038】これらEL層を構成する材料としては例えば以下のものが挙げられる。

#### 【0039】（発光層）

<色素系>シクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリ

ルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフアニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー

<金属錯体系>アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ポルフィリン亜鉛錯体、ユーロビウム錯体、等、中心金属にAl、Zn、Be等または、Tb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体。

【0040】<高分子系>ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール等、ポリフルオレン誘導体

（ドーピング材料）ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン

（正孔注入層（陽極バッファ材料））フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体

（電子注入層（陰極バッファ材料））アルミリチウム、フッ化リチウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、酸化アルミニウム、酸化ストロンチウム、カルシウム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

#### 対向する電極

電極は特に限定されないが、好ましくは、電極は陽極と陰極からなり、陽極と陰極のどちらか一方が、透明または、半透明であり、陽極としては、正孔が注入し易いように仕事関数の大きい導電性材料が好ましく、逆に陰極としては、電子が注入し易いように仕事関数の小さい導電性材料が好ましい。また、複数の材料を混合させてもよい。いずれの電極も、抵抗はできるだけ小さいものが好ましく、一般には、金属材料が用いられるが、有機物あるいは無機化合物を用いてもよい。電極の形状は特に限定されず、典型的には全面に形成されているが、なんらかのパターンで形成されていてもよい。

【0041】具体的には好ましい陽極材料は、ITO、酸化インジウム、金、ポリアニリン、陰極材料としては、マグネシウム合金（MgAg他）、アルミニウム合金（AlLi、AlCa、AlMg他）、金属カルシウムが挙げられる。



## 【0042】絶縁層

本発明のEL素子の一態様において設けられる絶縁層は、電極からEL層への電荷の供給を止めて絶縁層が設けられた部分を発光させないために設けられる。

【0043】本発明においては、絶縁層としてUV硬化樹脂を用いると、製造工程上有利であり好ましい。例えば、光触媒含有層にパターン露光を行って、露光により濡れ性が高まった部分のみに絶縁層形成材料を塗布し、全面に紫外線を照射することにより、絶縁層が硬化すると同時に、絶縁層が形成されていない光触媒含有層が露出している部分の濡れ性が高まる。これによって、さらに光触媒含有層上にEL層を形成できる。この場合、EL層は光触媒含有層の絶縁層のない部分にのみ形成（すなわちパターン露光する部分のみEL層を形成する）、全面形成（すなわち、光触媒含有層の絶縁層のない部分と絶縁層上の双方に形成する）のいずれであってもよく、要求される製品や、製造コストその他から適宜選択できる。

## 【0044】EL素子の製造手順

本発明のEL素子の製造方法は、光触媒含有層上に光照射によって濡れ性の異なるパターンを形成して、その濡れ性の違いを利用して濡れ性の高い部分にEL層または絶縁層を形成することによりパターンニングすることの特徴がある。

【0045】具体的な態様としては、対向する電極と、前記対向する電極の間にEL層を有してなる、EL素子の製造方法であって、前記一方の電極上に、光触媒含有層を形成する工程と、前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記光触媒含有層の露光部上に、電荷注入層、電荷輸送層および発光層の少なくとも一層を形成する工程と、他方の電極を形成する工程、によりEL素子を製造する方法がある。別の態様としては、光触媒含有層上の濡れ性の違いによるパターンを形成後、光触媒含有層の露光部上に、絶縁層を形成する工程と絶縁層を設けた光触媒含有層上にEL層を形成する工程と、他方の電極を形成する工程を含む方法が挙げられる。さらに別の態様としては、光触媒含有層上の濡れ性の違いによるパターンを形成後、光触媒含有層の露光部上に、UV硬化樹脂からなる絶縁層を形成する工程と、絶縁層を設けた光触媒含有層を全面露光した後に、電荷注入層、電荷輸送層および発光層の少なくとも一層を形成する工程と、他方の電極を形成する工程を含む方法が挙げられる。

【0046】上記の方法において、パターンニングされた光触媒含有層上に、EL層または絶縁性樹脂層を形成する方法としては、例えばEL層または絶縁性樹脂層の材料を、塗布、インクジェット、または蒸着により光触媒含有層に付着させることが挙げられる。この場合、典型的には付着させた時点でパターンニングされるが、所望により、全面塗布後の固化後または固化前に物理的

たは化学的エネルギーを加えることにより濡れ性の低い部分を除去してパターンが形成される方法であってもよい。このような除去方法としては、例えば接着テープによる剥離やエッチングなどが挙げられる。

【0047】なお、本発明のEL素子は、典型的には上記の方法で製造されるが、上記と異なる方法で製造されてもよく、さらに上記方法と異なる方法でなければ製造できない構造を有するものであってもよい。例えば電極と光触媒含有層との間に別の層が積層されていてもよい。

## 【0048】EL素子の具体例

以下、図を用いてEL素子の具体例を説明する。

【0049】図1は、本発明のEL素子の一例の構造を示す断面図であり、基材1上に順次第1電極2、光触媒含有層3および第2電極5が設けられ、第2電極5と光触媒含有層3の間にはパターン発光させる部分にのみ、発光層4が設けられている。このようなEL素子においては、光触媒含有層3の厚み及び材料などの条件を適切に選択することにより、予想外にも第1電極2と第2電極5との間の導通を防ぎながらも光触媒含有層を通じて電荷を発光層に注入させて発光させることができる。

【0050】図2は、本発明のEL素子の別の一例の構造を示す断面図であり、基材1上に順次第1電極2、光触媒含有層3、発光層4および第2電極5が設けられ、発光層4と光触媒含有層3の間にはパターン発光させる部分にのみ、電荷注入層6が設けられている。このようなEL素子においては、典型的には電荷注入層が形成されている部分が発光、形成されていない部分が発光しないEL素子となるが、電荷注入層が形成されている部分が発光、形成されていない部分が微弱発光するEL素子とすることもできる。

【0051】また、図2のパターンニングされた電荷注入層の代わりに、別の発光層を形成すれば、この発光層と全面に形成された発光層とで2色の発光表示をすることも可能である。

【0052】図3は、本発明のEL素子のさらに別の一例の構造を示す断面図であり、基材1上に順次第1電極2、光触媒含有層3および第2電極5が設けられ、第2電極5と光触媒含有層3の間にはパターン発光させる部分にのみ、発光層4が、発光させない部分には絶縁層7が設けられている。

## 【0053】用途

本発明のEL素子の用途としては、様々なものが挙げられ、例えば、表札、掲示板、案内表示用サイン、非常・警告用サイン、道路標識、時計やメーター表示用固定文字、値札、メニュー、ちらし広告、ハガキ、挨拶状（グリーティングカード）、プリペイドカード、ペーパーライクディスプレイ、電子書籍、照明、遊戯施設やイベント会場での玩具、ロゴマークの表示、広告用看板やカレンダー、ディスプレイ、バッチ地図または地図記号な

ど、特定パターンを表示するもの、あるいはパターン（マーク）形状そのものに意味があるものを表示するのに有効である。

【0054】

\*

\*【実施例】実施例1

（光触媒含有層用塗布液の調製）まず、下記組成の光触媒含有層用の塗布液を調製した。

【0055】

光触媒含有層組成物（石原産業（株）製ST-K01） …2重量部

オルガノアルコキシラン（東芝シリコン（株）製TSL8113）

…0.4重量部

フルオロアルコキシラン（トーケムプロダクツ（株）製MF-160E）

…0.3重量部

イソプロピルアルコール

…3重量部

（光触媒含有層の成膜）上記の光触媒含有層塗液を洗浄したガラス基板上にスピコーターで塗布し、150℃、10分間の乾燥処理後、加水分解、重縮合反応を進行させた。光触媒がオルガノシロキサン中に強固に固定された、透明な厚み20nmの光触媒含有層が形成された。

【0056】（光触媒含有層における濡れ性の相違によるパターン形成）上記の光触媒含有層にマスクを介して水銀灯（波長365nm）により70mW/cm<sup>2</sup>の照度で50秒間パターン照射を行ない、照射部位と非照射部位との水に対する接触角を接触角測定器（協和界面科学（株）製CA-Z）を用いて測定した。測定はマイクロシリンジから水滴を滴下して30秒後に行った。その結果、非照射部位における水の接触角は142°であり、照射部位における水の接触角は10°以下であり、照射部位と非照射部位との濡れ性の相違によるパターン形成が可能なが確認された。

【0057】（発光層用塗布液の調製）有機EL素子の発光層形成用に、下記の組成の塗液を調製した。

【0058】

ポリビニルカルバゾール …70重量部

クマリン6 …1重量部

オキサジアゾール化合物 …30重量部

1,1,2-トリクロロエタン …66.3重量部

（有機EL素子の作製）ITO基板を洗浄した後、上記の光触媒含有層を20nmの膜厚で全面に成膜した。続いて、5mm角の穴のあいたマスクを介して、水銀灯（波長365nm）により70mW/cm<sup>2</sup>の照度で50秒間、照射を行なった。

【0059】さらに、有機EL層用の塗液をスピコーターにより、パターン照射した光触媒含有層上に全面塗布すると、5mm角の照射部位のみに有機EL層が塗布された。これを80℃で乾燥することにより、膜厚100nmの発光層が照射部位のみに形成された。

【0060】この上に上部電極として、AlLi合金を500nmの膜厚で全面に蒸着してEL素子を製造し、発光させたところ、パターン発光が得られた。

【0061】実施例2

実施例1と同様に、ITO基板を洗浄した後、上記の光

触媒含有層を20nmの膜厚で全面に成膜した。続いて、5mm角の穴のあいたマスクを介して、水銀灯（波長365nm）により70mW/cm<sup>2</sup>の照度で50秒間、照射した後、正孔注入層用塗布液として、市販の導電性塗布液（PEDOT：Bayer社製）をスピコーターで塗布したところ、5mm角の光照射部のみ、塗布液が塗布された。これをオープンで80℃、30分加熱することにより、5mm角のパターンで、50nmの膜厚の正孔注入層が形成された。この上に実施例1の発光層を全面に塗布し、これを80℃で乾燥することにより、膜厚100nmの発光層が全面に形成された。

【0062】この上に上部電極として、AlLi合金を500nmの膜厚で全面に蒸着してEL素子を製造し、発光させたところ、パターン発光が得られた。

【0063】実施例3

ITO基板を洗浄した後、上記の光触媒含有層を20nmの膜厚で全面に成膜した。続いて、5mm角の部分のみをマスクし、他の部分を水銀灯（波長365nm）により70mW/cm<sup>2</sup>の照度で50秒間、照射した後、市販のUV硬化樹脂（日本化薬（株）製 商品名PEG400DA）に対して開始剤（チバスペシャリティケミカルズ（株）製 商品名ダロキュア1173）を5重量%添加したUV硬化樹脂液をスピコーターで塗布し、5mm角の部分以外にUV硬化樹脂を塗布した。この後、全面に、水銀灯（波長365nm）により70mW/cm<sup>2</sup>の照度で50秒間、照射し、UV硬化樹脂を硬化するとともに、5mm角の部分の濡れ性を向上させた。この上に、実施例1～2の発光層を全面に塗布し、80℃で乾燥させた後、上部電極として、AlLi合金を500nmの膜厚で全面に蒸着してEL素子を製造し、発光させたところ、パターン発光が得られた。

【0064】てEL素子を製造し、発光させたところ、パターン発光が得られた。

【0065】

【発明の効果】本発明によって、パターン発光を行うことのできるEL素子の簡便な製造方法と、その方法によって製造できるEL素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のEL素子の一例の構造を示す断面図で

ある。

【図 2】本発明の EL 素子の別の一例の構造を示す断面図である。

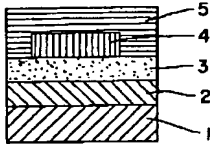
【図 3】本発明の EL 素子のさらに別の一例の構造を示す断面図である。

\* 【符号の説明】

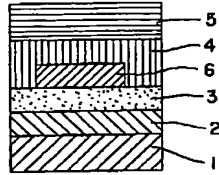
- 1 基材  
3 光触媒含有層  
5 第 2 電極  
\* 7 絶縁層

- 2 第 1 電極  
4 発光層  
6 電荷注入層

【図 1】



【図 2】



【図 3】

